

吴曼. 海水中过氧化氢的研究进展[J]. 地球科学进展, 2014, 29(7): 765-773. doi: 10.11867/j. issn. 1001-8166. 2014. 07. 0765. [Wu Man. A review of the study of hydrogen peroxide in seawater[J]. Advances in Earth Science 2014 29(7): 765-773 doi: 10.11867/j. issn. 1001-8166. 2014. 07. 0765.]

海水中过氧化氢的研究进展

吴 曼

(厦门大学环境与生态学院环境科学研究中心 福建 厦门 361005)

摘 要: 海水中过氧化氢(H_2O_2)能与多种痕量金属发生氧化还原反应并改变其存在状态,从而间接影响海洋生态系统。综述了过去 30 多年的研究成果并提出进一步研究方向。 H_2O_2 在 100~200 m 以浅的上层海洋中普遍存在,浓度介于 $0 \sim 10^2$ nmol/L 之间。 H_2O_2 在表层含量最高,随深度增加而减小;近岸海区 H_2O_2 浓度通常高于寡营养大洋;并且海水中 H_2O_2 出现典型的周日波动(白天浓度增加,于午后达到最大值后逐渐降低,至黎明达到最低值)。海水中 H_2O_2 的来源包括光化学生产、大气沉降和生物生产,一般以光化学生产为主。去除过程包括生物分解、光化学分解和化学分解,以生物分解为主。目前对 H_2O_2 在受河流影响的近岸陆架海区中的生物地球化学、光化学生产的影响因素以及 H_2O_2 的去除机制尚缺乏全面认识,在这些方面还需更多研究。

关 键 词: 光化学;溶解有机物;周日变化;降雨;浮游生物

中图分类号: P734 文献标志码: A 文章编号: 1001-8166(2014)07-0765-09

现有研究表明,上层海洋普遍含有过氧化氢(H_2O_2)浓度可高达 10^2 nmol/L^[1-3]。在海水的弱碱性环境中 H_2O_2 既具有氧化性也具有还原性,对海洋的化学和生态环境具有重要的影响。海水中 H_2O_2 与多种痕量金属发生氧化还原反应,如 $Fe^{[4-8]}$, $Cu^{[9,10]}$, $Cr^{[11,12]}$, $As^{[13]}$ 和 $Mn^{[14]}$,从而改变了这些金属在海水中的存在形态,影响到它们的生物可利用性和(或)毒性^[15],从而间接影响海洋生态系统^[3,16]。Willey 等^[17]在大西洋百慕大时间序列站(Bermuda Atlantic Time Series Station, BATS)进行的模拟降雨生物实验表明,雨水带入的 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 $Fe(OH)_3$,导致溶解铁浓度降低,从而抑制了 Fe 对海水生产力的促进作用。另外高浓度的 H_2O_2 也会破坏细胞膜并导致叶绿素诱变和白化,直接影响浮游生物的生长^[16]。目前引起广泛关注的全球环境问题——珊瑚礁退化中, H_2O_2 及其他活性还原原所造成的氧化压力就是引起该问题的原因之一^[18,19]。

海洋 H_2O_2 的研究始于 20 世纪 60 年代。Van

Baalen 等^[20]于 1966 年首次报道了墨西哥湾 Aransas 港附近的海水中存在 10^2 nmol/L 的 H_2O_2 ,并预言其可能对海洋生态系统有重要影响。20 世纪 80 年代以来,相继有不同学者研究了 H_2O_2 的分布特征及其来源和去除过程。

1 H_2O_2 测量方法

海水中 H_2O_2 的测量方法有以下 3 种:荧光法、化学发光法和分光光度法^[21]。其中荧光法最为常用,在过氧化物酶催化下 H_2O_2 将加入水样的荧光试剂氧化,导致反应前后溶液荧光强度改变,荧光强度的变化量与水样中 H_2O_2 浓度呈正相关关系。最常用的荧光试剂是 6-甲氧基-7-羟基香豆素(scopoletin)^[22-29]和对羟基苯乙酸(p-hydroxyphenylacetic acid, POHPAA)。scopoletin 本身具有荧光活性,被 H_2O_2 氧化后失去荧光活性^[3,30-32],而 POHPAA 本身不具有荧光活性,被氧化后形成具有荧光活性的二聚体。另外也有研究者使用本身没有荧光活性的

收稿日期: 2014-03-17; 修回日期: 2014-06-24.

作者简介: 吴曼(1978-),女,河南镇平人,博士,主要从事海洋光化学和溶解有机物研究. E-mail: wman@xmu.edu.cn

对羟基苯丙酸 (*p*-hydroxyphenylpropionic acid) 作为荧光试剂测量海水 H_2O_2 浓度, 它被氧化后也形成具有荧光活性的二聚体^[33]。荧光法的检测限一般在 2~5 nmol/L 范围内, 标准偏差通常 <5%。化学发光法也被广泛应用, 在 Co(II) 催化下 H_2O_2 与鲁米诺试剂反应产生激发态的 3-氨基-邻苯二甲酸盐, 该激发态盐释放光子回到基态过程中发射的光子数量与水样中 H_2O_2 含量呈正相关^[34-40]。Yuan 等^[41] 对化学发光法测量条件优化后, 其检测限可低至 0.42 nmol/L, 精密密度为 2%~3%。近年来也有研究者使用吡啶酯作为化学发光试剂测量海水中 H_2O_2 浓度并取得成功, 检测限为 5 nmol/L, 精密密度为 4%^[42]。相对其他 2 种方法, 分光光度法应用相对较少, 该方法基于酶调节下 H_2O_2 氧化显色试剂形成有色物质的反应。Johnson 等^[43] 采用 *N*-乙基-*N*-(磺丙基) 苯胺 (*N*-ethyl-(sulopropyl) aniline, ALPS) 和 4-氨基安替比林 (4-aminoantipyrine) 为显色剂, 检测限为 12 nmol/L, Bader 等^[44] 采用 *N,N*-二乙基-对苯二胺作为显色剂, 检测限为 9 nmol/L。分光光度法的检测限较荧光法和化学发光法高, 使其在寡营养大洋海区的应用受限。最近 Olasehinde 等^[45] 利用芬顿 (Fenton) 反应测量海水中 H_2O_2 浓度, 酸性条件下 H_2O_2 被 Fe(II) 还原生成羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$), $\text{OH}\cdot$ 与苯反应产生苯酚, 通过反相高效液相色谱分离出苯酚, 用荧光法测量苯酚含量来定量水样中 H_2O_2 含量, 该方法的检测限为 4 nmol/L, 精密密度为 1.9%~2.4%。流动注射系统在上述 3 种 H_2O_2 测量方法中均普遍使用, 可用于表层海水 H_2O_2 走航观测, 在单个样品分析时也使分析测定更快速、重现性更好, 操作更便利。因为过氧化物酶催化剂可以被 H_2O_2 和有机过氧化物氧化, 凡是基于过氧化物酶催化反应的荧光法和分光光度法实际上测量的是水样中 H_2O_2 和有机过氧化物的总量, 但 Miller 等^[21] 的研究表明海水中有机过氧化物含量很少, 并不影响这些方法的使用。

由于 H_2O_2 的不稳定性, 水样的保存非常关键。海水受光照时可以通过光化学反应产生 H_2O_2 , 所以采集后一定要避光保存, 即使黑暗下依然有 H_2O_2 生产和分解过程, 因此一般要求水样采集后 1~2 小时内分析完毕。Zhang 等^[3] 采用 scopoletin 荧光法测量 H_2O_2 浓度时, 水样加入荧光和酶试剂后在室温黑暗条件下保存 4 天内测量荧光强度, 分析结果不受影响。作者采用他们的分析步骤进行的样品保存实验表明加入试剂的水样在室温黑暗条件下最长

可保存 6 天, 若在 4 °C 黑暗条件下 30 天内测量荧光强度, 结果不受影响。

2 H_2O_2 的分布特征

2.1 垂直分布

已有研究普遍发现, 海洋中 H_2O_2 垂直分布大体上呈现随深度增加浓度逐渐降低的趋势, 100~200 m 处减小到低于一般测量方法的检测限 (5 nmol/L)^[22, 23, 28, 34, 46, 47]。这是由于水体中 H_2O_2 主要来源于光化学生产, 光强在水柱中衰减所致^[2]。但是 H_2O_2 浓度随水深的减小速率并不像光强在水柱中衰减那么快, 水体的垂直混合作用使表层光照产生的高浓度 H_2O_2 被传输到下层水体削弱了 H_2O_2 在水柱中随深度而减小的趋势^[48], 因而 H_2O_2 的垂直剖面往往也与水体垂直混合状态密切相关。

常见的海洋 H_2O_2 垂直剖面可以分为 3 种类型。第一种, 上混合层内 H_2O_2 浓度基本不变化, 混合层之下的密度跃层内随深度增加而迅速减小。Moore 等^[23] 在加勒比海东部、Zika 等^[22] 在墨西哥湾、Yuan 等^[34, 37] 在大西洋南部和西北太平洋、Steigenberger 等^[38] 在大西洋东部都观测到这种垂直剖面。这是由于上混合层在短期 (几小时) 内经历过混合过程。第二种, H_2O_2 浓度在上层水柱中均随深度增加而减小, 即使在混合层内 H_2O_2 浓度依然随深度增加而减小。Yuan 等^[34] 在大西洋南部、Zika 等^[47] 在秘鲁上升流海区、Avery 等^[28] 在 BATS 均发现此类特征的 H_2O_2 垂直剖面。第三种, 表层 H_2O_2 浓度很高, 但随水深迅速减小到低于方法检测限, 常见于受河流输入影响的海区, 如加勒比海东部受河水影响的水体^[23]、亚马逊河口附近海区^[34]。这主要是由于表层冲淡水含有高浓度吸光有机物导致 H_2O_2 的大量生产, 同时表层的高浓度吸光有机物起到类似滤光片的作用, 阻挡阳光进入水体, 致使下层水体中 H_2O_2 光化学生产速率迅速减弱。另外, 由于垂直混合较弱, 上层高浓度的 H_2O_2 不能混合进入下层水体。

但 Johnson 等^[48]、Szymczak 等^[49]、Yuan 等^[34] 和 Avery 等^[28] 均在近岸海水或者大洋的个别站位观测到异常的垂直剖面, 即在次表层水体出现显著的 H_2O_2 极大值。水团迁移及锋面过程是造成某些站位次表层水体 H_2O_2 极大值的原因, 但另有一些站位 H_2O_2 的异常垂直分布的确切原因尚未知, 可能由水柱内某些未知的 H_2O_2 生产过程造成。最近作者在南海北部外部陆架和陆坡区也观测到异常的

H₂O₂ 垂直剖面, 上层 100 m 水柱内 H₂O₂ 浓度均高于周围水体, 最大值出现在 70 ~ 80 m 水体。同步调查显示该海区有强烈的内波活动, 同时这些次表层水体中细菌活性较周围水体显著增高, 尽管产生这些高值的具体原因未知, 但内波引起的物理混合和细菌生产很可能对这里的 H₂O₂ 高值有重要贡献。

2.2 水平分布

表 1 总结了不同海区表层海水 H₂O₂ 浓度。总体而言, 开阔大洋表层 H₂O₂ 浓度通常较低, 一般低于 100 nmol/L, 近岸海区及河口表层水中 H₂O₂ 浓度通常较开阔大洋高, 一般高于 100 nmol/L。在大洋区测得的少量站位较高的 H₂O₂ 浓度通常来源于降雨输入^[28, 35, 46]。秘鲁沿岸海区表层含有较低的 H₂O₂ 浓度是由于上升流将 H₂O₂ 含量低的深层水带入表层所致^[47]。水溶性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM) 是光化学产生 H₂O₂ 的重要前提物质, 通常近岸海区初级生产力和 DOM 含量较大洋高, 因而 H₂O₂ 浓度也高。也有研究表明在大尺度范围内, 表层 H₂O₂ 浓度存在纬度变化^[34, 37, 38, 50]。这种纬度差异与太阳光强度、温度、湿沉降、混合层厚度等因素有关。

表 1 不同海区表层水 H₂O₂ 浓度

Table 1 The concentration of H₂O₂ in surface seawater

海区	浓度/(nmol/L)	参考文献
大洋		
大西洋南部和中部	20 ~ 80	[34]
西北太平洋	10 ~ 250	[37]
BATS	8 月: 80 ~ 200; 3 月: 40 ~ 70	[28]
赤道大西洋	31 ~ 150	[35]
大西洋东部	21 ~ 123	[38]
大西洋	30 ~ 160	[50]
赤道太平洋	40 ~ 70	[51]
南大洋印度扇形区	5.0 ~ 19.7	[52]
马尾藻海	100 ~ 180	[46]
近岸海区		
墨西哥湾	100 ~ 280	[22]
地中海西部	100 ~ 130	[48]
加勒比海东部	春: 60 ~ 120; 秋: 95 ~ 420	[23]
秘鲁上升流	8 ~ 50	[47]
大堡礁	15 ~ 110	[49]
南海北部	63 ~ 225	本文
河口		
Port Hacking 河口	12 ~ 116	[53]
Patuxent River 河口	11 ~ 350	[54]
亚马逊河口	240	[35]
亚马逊河口	约 200	[34]

2.3 在不同时间尺度上的变化

众多现场调查发现, 海水中 H₂O₂ 含量通常有明显的周日变化特征: 白天 H₂O₂ 浓度逐渐增加, 一般于午后达到最大然后逐渐降低, 至黎明达到最低值后再逐渐升高^[22, 28, 34, 46, 47] (图 1)。已有研究报道的周日变化幅度一般在 20 ~ 100 nmol/L 范围内, 受水体中 DOM 含量、阳光强度、生物活动等因素的影响。然而, 当光化学生产不是水体中 H₂O₂ 的主要来源时, 水体 H₂O₂ 浓度便不再呈现这种典型的周日变化。如 Avery 等^[28] 在大西洋和 Yuan 等^[37] 在西北太平洋的调查中都发现 H₂O₂ 含量无周日变化, 光化学生产不是调控这些海区表层 H₂O₂ 的主要因素, H₂O₂ 的其他来源(如生物生产和降雨)起主要作用。另外降雨也可引起表层海水 H₂O₂ 浓度在几天之内的短期变化甚至显著的季节变化^[24, 46, 51]。

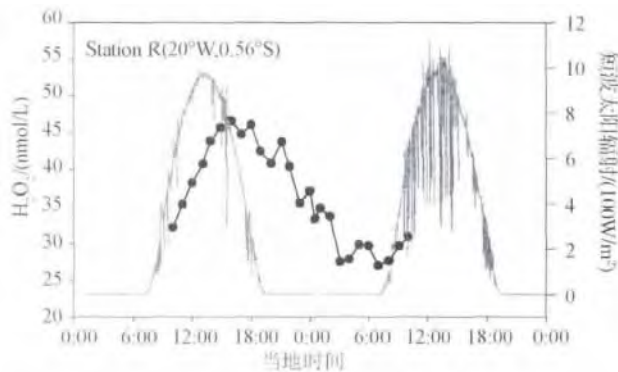


图 1 赤道大西洋 H₂O₂ 和阳光短波辐射日变化^[34]

Fig. 1 Diurnal variations of the concentration of H₂O₂ and solar irradiance^[34]
●: H₂O₂; —: 短波太阳辐照强度
●: H₂O₂; —: Short wave solar radiation

3 H₂O₂ 的来源和去除过程

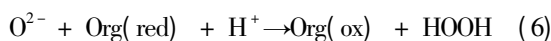
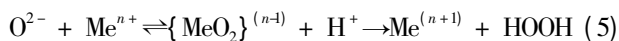
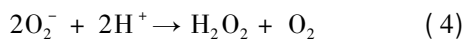
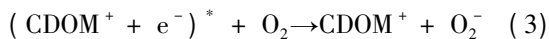
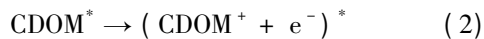
3.1 来源过程

3.1.1 光化学生产

早在 20 世纪 80 年代, 科学家已经发现各种天然水体中 H₂O₂ 浓度在阳光照射下逐渐增加, 并且增加的速率与水体中吸光 DOM 含量呈正相关关系, 表明与有机物相关的光化学过程是天然水体中 H₂O₂ 的来源。同时对海洋中 H₂O₂ 的现场调查也表明 H₂O₂ 的垂直分布、水平分布及周日变化规律反映出光化学生产对海洋 H₂O₂ 的分布的重要控制作用^[29 ~ 31]。

表层海水中吸光有机物中苯酚的光离子化产生水合电子, 水合电子对氧有高度活性, 与氧反应后生

成过氧化物阴离子游离基 O_2^- , $O_2^{\cdot-}$ 既可作为氧化剂也可作为还原剂与各种有机物或金属离子反应,当活性底物的数量不足时迅速发生歧化反应生成 H_2O_2 或其他过氧化物^[55]。根据目前已经观察到的事实, H_2O_2 的光化学生产机制可总结如下:



基于上述 H_2O_2 的光化学生产机理,水体中 H_2O_2 的光化学生产与 DOM 密切相关。许多研究表明 H_2O_2 光化学生产速率与溶解性有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC) 或有色溶解有机物(Colored Dissolved Organic Matter, CDOM) 含量之间呈显著正相关关系^[23, 56~58]。另外水体中不同 DOC 组分通过光照产生 H_2O_2 效率可能也不同, Cooper 等^[56] 的研究结果暗示了地下水总有机碳(Total Organic Carbon, TOC) 产生 H_2O_2 的效率较地表水 TOC 高; Price 等^[39] 的研究表明从 Dodder 河水中提取的富里酸比腐殖酸和亲水大分子酸以及购买的离子胡敏酸盐光照产生 H_2O_2 的效率低 50%, 地中海西部受 Rhône 河流冲淡水影响的表层海水中等分子量(300 ~ 8000 道尔顿(Da)) 的 DOM 比大分子量 DOM (>8000 Da) 和小分子量 DOM (<300 Da) 产生 H_2O_2 的效率高。不过目前对海洋环境中不同 DOM 组分产生 H_2O_2 效率差异的研究还很少。

光谱组成对 H_2O_2 光化学生产的影响也早已引起众多关注, 研究结果表明各种水体的 H_2O_2 表观量子产率(Apparent Quantum Yield, AQY, 即 1 mol 某一特定波长的光子被吸收后产生 H_2O_2 的物质的量) 均随波长增加而减小, 表明对各种水体而言所吸收的短波光产生 H_2O_2 的效率均较长波光更高^[2, 23, 57~61]。但不同水体 AQY 随波长的减小速率存在差异, 暗示不同水体中 DOM 组成差异的影响。不过这些研究大部分聚焦在紫外光区, 仅有少量研究包含紫外光和可见光^[57, 61], 结果表明紫外光和可见光都能引起 H_2O_2 光化学生产, 但紫外光起主要作用。

Szymczak 等^[53] 和 Yocis 等^[2] 的研究表明水体温度对 H_2O_2 光化学生产速率有影响, Port Hacking 河口水 H_2O_2 光化学生产速率从 5 °C 的 12

nmol/(L·h) 增加到 45 °C 的 102 nmol/(L·h), 且光化学生产速率随温度的增加符合阿伦尼乌斯规律经验式, 而南极水体温度每降低 1 °C, H_2O_2 光化学生产速率降低 0.2 nmol/h, 作者对南海水的研究结果表明在 5 ~ 30 °C 范围内, 温度每升高 10 °C 南海北部表层海水 H_2O_2 光化学生产速率约增加 1 倍。

寡营养的大洋水体 H_2O_2 光化学生产速率较低, 一般小于 10 nmol/(L·h), 如亚热带大西洋^[62]、BATS^[28]、大西洋中南部^[34]、西北太平洋^[37] 和南极海区^[2] 的 H_2O_2 光化学生产速率分别为 5.5, 6.6, 8.3, 8.0 和 4.5 nmol/(L·h)。而在近岸海区 DOM 含量一般较高, 导致光化学生产速率通常显著高于大洋, Port Hacking 河口^[53] 和 Rhône 羽状流^[39] 的 H_2O_2 的光化学生产初始速率分别为 18 和 67 nmol/(L·h), 加勒比海东部近岸受河流影响的某些站位甚至高达 547 nmol/(L·h)^[23]。

3.1.2 生物生产

已有报道发现, 生物可通过胞外酶的作用利用氨基酸的过程中产生 H_2O_2 ^[63, 64], 在光照条件下的浮游植物光合生产 H_2O_2 过程也有报道^[65~67], 但目前还没有在海洋环境中测量到 H_2O_2 光合生物生产速率。一般研究者将黑暗条件下测量到的 H_2O_2 增加归于生物生产, Moffett 等^[68] 测得 Vineyard Sound 近岸海域的表层水样在黑暗条件下 H_2O_2 的生产速率为 0.8 ~ 2.4 nmol/h; Palenik 等^[69] 报道一种钙化海洋浮游植物 *Hymenomonascarterae* 在培养液中黑暗条件下 H_2O_2 的生产速率为 $1 \times 10^{-14} \sim 2 \times 10^{-14}$ mol/(cell·h)。然而, 目前对天然海水中 H_2O_2 生物生产的研究还很少, 仅 Palenik 等^[33] 测量了马尾藻海不同深度的海水在黑暗条件下的生产速率, 结果表明 40 ~ 60 m 次表层海水中 H_2O_2 的初始生产速率可达 11 nmol/h, 在 8.5 h 的整个培养周期中平均生产速率达 1 ~ 3 nmol/h。这样的生产速率相对于近岸海区表层水中 H_2O_2 光化学生产速率而言确实不高, 但是与开阔大洋表层水 H_2O_2 光化学生产速率接近, 因此生物生产过程也可能成为开阔大洋区 H_2O_2 的重要来源^[37]。

3.1.3 大气沉降

雨水中 H_2O_2 的浓度比海水高 2 ~ 3 个数量级, 因此一次降雨事件能使海表面 H_2O_2 浓度剧增, 甚至令表层海洋 H_2O_2 浓度增加超过 10 倍^[17, 24, 26, 51, 70, 71]。但是由于降雨的短暂性, 输入的 H_2O_2 很快分解减少, 几天后 H_2O_2 浓度即恢复到原

来水平^[34,46]。不过,在某些特定海区(如热带辐合区、太平洋辐合区及温带多雨区)较高的湿沉降量可能会导致该海区上层水体中 H_2O_2 储量增加,目前已发现中纬度太平洋、中纬度大西洋以及热带辐合区存在较高的 H_2O_2 储量,这很可能就是来自湿沉降的 H_2O_2 输入^[35,37,38]。大气中以气态 H_2O_2 形式向海洋迁移的干沉降通量远小于湿沉降和水体中 H_2O_2 的光化学生产,并不是海洋 H_2O_2 的重要来源^[2,26,72]。

3.2 去除过程

由于光照下海水中会通过光化学过程产生大量 H_2O_2 ,为研究海水中 H_2O_2 的去除过程许多研究者观测了天然海水水样在黑暗情况下 H_2O_2 含量的变化^[1,23,28,34,53,73]。这些研究结果均表明避光情况下天然水体中 H_2O_2 逐渐衰减,衰减曲线符合与 H_2O_2 浓度相关的一级反应特征,海水中 H_2O_2 半衰期在几个小时到几天的时间尺度内,一般近岸水体半衰期较大洋水体半衰期短。对天然水样的过滤预处理会大大减小 H_2O_2 的衰减速率,而灭菌预处理甚至会阻止 H_2O_2 衰减,这些结果表明水体中生物应该是分解天然海水中 H_2O_2 的主体力量。

目前对海水中 H_2O_2 的各种去除机制研究还很少。目前大多数研究者认为可能的去除机制包括:生物分解、光化学分解和化学分解^[16]。上述多位研究者进行的黑暗下 H_2O_2 衰减实验及Moffett等^[68]进行的同位素标记研究均表明生物分解为主要机制。由于 H_2O_2 对生物的毒性,生物体细胞内含有过氧化氢酶(catalase)、过氧化物酶(oxidase)及过氧化物歧化酶(superoxide dismutase)来减少细胞内过量的 H_2O_2 ^[1]。Petasne等^[1]将多种培养的微生物加入湾流海水中研究海洋微生物对 H_2O_2 分解的影响,结果表明在生物调节下 H_2O_2 分解过程与 H_2O_2 浓度和生物量分别呈现一级反应的相关关系。其中细菌(弧菌 *Vibrio Pelagius*)和一种蓝细菌(*Synechococcus* sp.)能显著调节 H_2O_2 分解,反应的速率常数分别为 8.81×10^{-11} 和 3.51×10^{-10} cell/h;而真核海洋浮游植物 *Thoracosphaera heimii* 和 *Gephyrocapsa oceanica* 分解 H_2O_2 的能力十分有限, *Emiliana huxleyi*, *Streptotheca tamensis* 和 *Micromonas pusilla* 对海水中 H_2O_2 分解的影响更小。Wong等^[16]研究了各种海水环境中常见的9种浮游植物分解 H_2O_2 的能力,表明这些浮游植物在黑暗条件下都能分解 H_2O_2 ,分解速率常数在 $2 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g chl-a/h}$ 范围内,其中蓝细菌 *Synechococcus* sp. 和硅藻

Sketetonama costatum 分解 H_2O_2 能力最强,而定鞭金藻 *Pleurochrysis carterae* 和绿藻 *Dunaliella tertiolecta* 的分解能力最弱,其他5种浮游植物(包括硅藻 *Chaetoceros simplex* 和 *Thalassiosira oceanic*、定鞭金藻 *Isochrysis galbana*、绿藻 *Tetraselmis* sp. 和 *Punaliella tertiolecta* 以及双鞭毛藻 *Amphidinium carterae* 的分解能力处于中等水平。海水中 H_2O_2 的光化学分解过程在上述黑暗条件下的研究难以体现,Moffett等^[68]利用同位素标记技术观测到了海水中 H_2O_2 氧化为 O_2 ,他们对东加勒比海表层水的研究表明 H_2O_2 光化学分解在各个站位普遍存在,分解速率与 H_2O_2 光化学生产速率成正比,也与水样在300 nm的吸收强度线性相关,但是分解速率仅占 H_2O_2 光化学生产的5%,表明光化学分解并不是主要机制^[74]。已有研究表明 H_2O_2 可与过渡族金属及有机成分发生反应,因此海水中 H_2O_2 化学分解机制很可能存在,但是目前尚未对该过程进行过定量研究,不过由于海水中过渡族金属含量很低,金属调节的分解可以忽略^[1]。化学分解可能在所有分解途径中最微弱,但不可排除这种分解机制。

4 结论和展望

H_2O_2 作为氧化还原活性物质,对海水中许多有氧化还原活性的痕量物质的存在状态有重要影响,同时也间接和直接影响海洋生态系统。另外高浓度的 H_2O_2 也对海洋生物有负面影响,对珊瑚礁系统的破坏目前受到广泛关注。近30年来的研究已取得许多有意义的成果:

首先,对 H_2O_2 的时空分布有明确认识。上层海洋普遍含有 $0 \sim 10^2$ nmol/L的 H_2O_2 ,随深度增加 H_2O_2 浓度逐渐减小,至真光层100~200 m处减小到低于一般测量方法的检测限(5 nmol/L)。水平分布上, H_2O_2 浓度与水体中有机物含量密切相关,近岸海区一般高于远洋。海水中 H_2O_2 含量通常有显著的周日变化,其含量随光照强度增加而增加,一般午后达到最高值后逐渐降低至日出前达到最低值。光化学生产是控制 H_2O_2 时空分布的主要因素,另外降雨对局部海区的 H_2O_2 的影响也不容忽视。

其次,对海洋 H_2O_2 的源汇过程有初步认识。与有机物相关的光化学过程是海洋中 H_2O_2 的主要来源,另外生物生产和湿沉降也有一定贡献。生物分解是海洋 H_2O_2 的主要去除途径,光化学分解和化学分解可能也是海洋 H_2O_2 的去除途径,但就目

前所知这两者对 H_2O_2 去除的贡献很小。

但还有以下方面值得进一步研究:

(1) H_2O_2 在河口及受河流影响的近岸海区的分布及其对海洋化学和生物环境的影响还需进一步研究。因为该海区含有大量的陆源有机物,并且河流带来的高浓度营养物质也导致该海区生产力较高而产生大量海源有机物,这些高浓度的有机物在光照下可能产生高浓度的 H_2O_2 。如受河流影响的东加勒比海 H_2O_2 浓度高达 500 nmol/L 以上^[27]。但是目前对这类海区 H_2O_2 的研究还很少。

(2) 对影响海洋 H_2O_2 光化学生产的因素,尤其是有机物的含量和组成、水温、阳光组成和强度对其的影响尚待深入探索,因为光化学生产通常是控制 H_2O_2 时空分布的重要过程。另外 H_2O_2 的生物生产和去除过程对了解 H_2O_2 的时空分布也非常重要,如目前在一些海区发现的次表层 H_2O_2 极值令人费解,光化学生产和湿沉降过程都不能解释这种现象,当没有明显的证据表明是水体运移过程造成时,生物过程有可能是主要原因,但目前对此了解还十分有限,难以解决此类问题。

(3) 海水中 H_2O_2 的去除过程对其分布和停留时间也有重要影响,但是目前对 H_2O_2 的具体去除机制的分析和定量还缺乏充分认识,还需更多研究工作。

参考文献(References):

- [1] Petasne R G, Zika R G. Hydrogen peroxide lifetimes in south Florida coastal and offshore waters[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(3/4): 215-225.
- [2] Yocis B H, Kieber D J, Mopper K. Photochemical production of hydrogen peroxide in Antarctic waters[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2000, 47(6): 1 077-1 099.
- [3] Zhang L S, Wong G T F. Optimal conditions and sample storage for the determination of H_2O_2 in marine waters by the scopoletin-horseradish peroxidase fluorometric method[J]. *Talanta*, 1999, 48(5): 1 031-1 038.
- [4] González-Dávila M, Santana-Casiano J M, Millero F J. Oxidation of iron (II) nanomolar with H_2O_2 in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(1): 83-93.
- [5] Millero F J, Sotolongo S. The oxidation of Fe (II) with H_2O_2 in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(8): 1 867-1 873.
- [6] Moffett J W, Zika R G. Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(8): 804-810.
- [7] Santana-Casiano J M, Gonzalez-Dávila M, Millero F J. The role of Fe (II) species on the oxidation of Fe (II) in natural waters in the presence of O_2 and H_2O_2 [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 99(1/4): 70-82.
- [8] Du Zhiheng, Xiao Cunde, Li Xiangying. A review of the sources and controlling factors of bioavailability iron (Fe) [J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(5): 597-607. [杜志恒, 效存德, 李向应. 生物活性元素 Fe 来源及其溶解度影响因素研究综述[J]. 地球科学进展, 2013, 28(5): 597-607.]
- [9] Millero F J, Sharma V K, Karn B. The rate of reduction of copper (II) with hydrogen peroxide in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 36(1/4): 71-83.
- [10] Sharma V K, Millero F J. The oxidation of Cu (I) with H_2O_2 in natural waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(9): 2 269-2 276.
- [11] Pettine M, Millero F J. Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide[J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, 35(3): 730-736.
- [12] Pettine M, Millero F J, La Noce T. Chromium (III) interactions in seawater through its oxidation kinetics[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 34(1/2): 29-46.
- [13] Pettine M, Millero F J. Effect of metals on the oxidation of As (III) with H_2O_2 [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70(1/3): 223-234.
- [14] Sunda W G, Huntsman S A. Photoreduction of manganese oxides in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46(1/2): 133-152.
- [15] Pan Anyang, Yang Qunhui, Zhou Huaiyang, et al. Development of in-situ analyzing technologies of dissolved manganese and iron in deep-sea seawater [J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(4): 420-428. [潘安阳, 杨群慧, 周怀阳, 等. 深海溶解态锰和铁的原位分析技术研究进展[J]. 地球科学进展, 2013, 28(4): 420-428.]
- [16] Wong G T F, Dunstan W M, Kim D B. The decomposition of hydrogen peroxide by marine phytoplankton: La décomposition du peroxyde d'hydrogène par le phytoplancton marin[J]. *Oceanologica Acta*, 2003, 26(2): 191-198.
- [17] Willey J D, Kieber R J, Brooks Avery G. Effects of rainwater iron and hydrogen peroxide on iron speciation and phytoplankton growth in seawater near Bermuda [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, 47(3): 209-222.
- [18] Lesser M. Oxidative stress causes coral bleaching during exposure to elevated temperatures[J]. *Coral Reefs*, 1997, 16(3): 187-192.
- [19] Higuchi T, Fujimura H, Arakaki T, et al. The synergistic effects of hydrogen peroxide and elevated seawater temperature on the metabolic activity of the coral *Galaxea fascicularis* [J]. *Marine Biology*, 2009, 156(4): 589-596.
- [20] Van Baalen C, Marler J E. Occurrence of hydrogen peroxide in sea water[J]. *Nature*, 1966, 211: 951.
- [21] Miller G W, Morgan C A, Kieber D J, et al. Hydrogen peroxide method intercomparison study in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(1/2): 4-13.
- [22] Zika R G, Moffett J W, Petasne R G, et al. Spatial and temporal variations of hydrogen peroxide in Gulf of Mexico waters [J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(5): 1 173-1 184.
- [23] Moore C A, Farmer C T, Zika R G. Influence of the Orinoco River on hydrogen peroxide distribution and production in the eastern Caribbean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(C2): 2 289-2 298.
- [24] Cooper W J, Saltzman E S, Zika R G. The contribution of rain-water to variability in surface ocean hydrogen peroxide [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92(C3): 2 970-2 980.
- [25] Scully N M, Vincent W F, Lean D R S, et al. Hydrogen peroxide as a natural tracer of mixing in surface layers [J]. *Aquatic Sciences-Research Across Boundaries*, 1998, 60(2): 169-186.
- [26] Kieber R J, Cooper W J, Willey J D, et al. Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic Time Series Station. Part 1: Temporal variability of atmospheric hydrogen peroxide and its influence on seawater concentrations [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001, 39(1): 1-13.
- [27] Peake B M, Mosley L M. Hydrogen peroxide concentrations in relation to optical properties in a fiord (Doubtful Sound, New Zealand) [J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2004, 38(4): 729-741.
- [28] Avery J G B, Cooper W J, Kieber R J, et al. Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic Time Series Station: Temporal variability of seawater hydrogen peroxide [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3/4): 236-244.
- [29] Clark C D, De Bruyn W J, Jones J G. Photochemical production of hydrogen peroxide in size-fractionated Southern California coastal waters [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 141-146.
- [30] Andreae W A. A sensitive method for the estimation of hydrogen peroxide in biological materials [J]. *Nature*, 1955, 175: 859.
- [31] Kieber R J, Helz G R. Two-method verification of hydrogen peroxide determinations in natural waters [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(11): 2 312-2 315.
- [32] Holm T R, George G K, Barcelona M J. Fluorometric determination of hydrogen peroxide in groundwater [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59(4): 582-586.
- [33] Palenik B, Morel F M M. Dark production of H₂O₂ in the Sargasso Sea [J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, 33(6): 1 606-1 611.
- [34] Yuan J, Shiller A M. The distribution of hydrogen peroxide in the southern and central Atlantic Ocean [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2001, 48(13): 2 947-2 970.
- [35] Croot P L, Streu P, Peeken I, et al. Influence of the ITCZ on H₂O₂ in near surface waters in the equatorial Atlantic Ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(23): L23S04, doi: 10.1029/2004GL020154.
- [36] Yuan J, Shiller A M. Hydrogen peroxide in deep waters of the North Pacific Ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(1): L01310, doi: 10.1029/2003GL018439.
- [37] Yuan J, Shiller A M. Distribution of hydrogen peroxide in the northwest Pacific Ocean [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2005, 6(9): Q09M02, doi: 10.1029/2004GC000908.
- [38] Steigenberger S, Croot P. Identifying the processes controlling the distribution of H₂O₂ in surface waters along a meridional transect in the eastern Atlantic [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(3): L03616, doi: 10.1029/2007GL032555.
- [39] Price D, Mantoura R F C, Worsfold P J. Shipboard determination of hydrogen peroxide in the western Mediterranean sea using flow injection with chemiluminescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 371(2/3): 205-215.
- [40] Greenway G M, Leelasattarakul T, Liawruangrath S, et al. Ultrasound-enhanced flow injection chemiluminescence for determination of hydrogen peroxide [J]. *Analyst*, 2006, 131(4): 501-508.
- [41] Yuan J, Shiller A M. Determination of subnanomolar levels of hydrogen peroxide in seawater by reagent-injection chemiluminescence detection [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(10): 1 975-1 980.
- [42] Cooper W J, Moegling J K, Kieber R J, et al. A chemiluminescence method for the analysis of H₂O₂ in natural waters [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70(1/3): 191-200.
- [43] Johnson K S, Sakamoto-Arnold C M, Willason S W, et al. Reagent-injection flow analysis: Application to the determination of nanomolar levels of hydrogen peroxide in seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1987, 201: 83-94.
- [44] Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. *Water Research*, 1988, 22(9): 1 109-1 115.
- [45] Olasehinde E F, Makino S, Kondo H, et al. Application of Fenton reaction for nanomolar determination of hydrogen peroxide in seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 627(2): 270-276.
- [46] Miller W L, Kester D R. Peroxide variations in the Sargasso Sea [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 48(1): 17-29.
- [47] Zika R G, Saltzman E S, Cooper W J. Hydrogen peroxide concentrations in the Peru upwelling area [J]. *Marine Chemistry*, 1985, 17(3): 265-275.
- [48] Johnson K S, Willason S W, Wiesenburg D A, et al. Hydrogen peroxide in the western Mediterranean Sea: A tracer for vertical advection [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1989, 36(2): 241-254.
- [49] Szymczak R, Waite T D. Photochemical activity in waters of the Great Barrier Reef [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1991, 33(6): 605-622.
- [50] Weller R, Schrems O. H₂O₂ in the marine troposphere and seawater of the Atlantic Ocean (48°N-63°S) [J]. *Geophysical Research Letters*, 1993, 20(2): 125-128.
- [51] Hanson A K, Tindale N W, Abdel-Moati M A R. An Equatorial Pacific rain event: Influence on the distribution of iron and hydrogen peroxide in surface waters [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(1/2): 69-88.
- [52] Sarthou G, Jeandel C, Brisset L, et al. Fe and H₂O₂ distributions in the upper water column in the Indian sector of the South-

- ern Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 147 (1/4): 83-92.
- [53] Szymczak R, Waite T D. Generation and decay of hydrogen peroxide in estuarine waters [J]. *Marine and Freshwater Research*, 1988, 39(3): 289-299.
- [54] Kieber R J, Helz G R. Temporal and seasonal variations of hydrogen peroxide levels in estuarine waters [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1995, 40(5): 495-503.
- [55] Yang Guipeng. Researches about photochemistry in ocean [J]. *Marine Sciences*, 1988, 6: 51-55. [杨桂朋. 关于海洋光化学反应的研究 [J]. *海洋科学*, 1988, 6: 51-55.]
- [56] Cooper W J, Zika R G. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight [J]. *Science*, 1983, 220(4 598): 711-712.
- [57] Cooper W J, Zika R G, Petasne R G, et al. Photochemical formation of H₂O₂ in natural waters exposed to sunlight [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(10): 1 156.
- [58] Scully N M, McQueen D J, Lean D R S, et al. Hydrogen peroxide formation: The interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43°-75°N gradient [J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(3): 540-548.
- [59] O' Sullivan D W, Neale P J, Coffin R B, et al. Photochemical production of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide in coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(1/2): 14-33.
- [60] Yocis B H, Kieber D J, Mopper K. Wavelength dependence of hydrogen peroxide photochemical production in Antarctic waters [J]. *Antarctic Journal of the United States*, 1995, 30(5): 146-147.
- [61] Wong A Y L, Wong G T F. The effect of spectral composition on the photochemical production of hydrogen peroxide in lake water [J]. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2001, 12(4): 695-704.
- [62] Obermosterer I, Ruardij P, Herndl G J. Spatial and diurnal dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) fluorescence and H₂O₂ and the photochemical oxygen demand of surface water DOM across the subtropical Atlantic Ocean [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(3): 632-643.
- [63] Palenik B, Morel F M M. Amino acid utilization by marine phytoplankton: A novel mechanism [J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, 35(2): 260-269.
- [64] Palenik B, Morel F M M. Comparison of cell-surface L-amino acid oxidases from several marine phytoplankton [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1990, 59: 195-201.
- [65] Collén J, Rio M J, García-Reina G, et al. Photosynthetic production of hydrogen peroxide by *Ulva rigida* C. Ag. (Chlorophyta) [J]. *Planta*, 1995, 196(2): 225-230.
- [66] Navarro J A, Roncel M, De la Rosa F F, et al. Light-driven hydrogen peroxide production as a way to solar energy conversion [J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1987, 18(1/3): 71-78.
- [67] Patterson C O, Myers J. Photosynthetic production of hydrogen peroxide by *Anacystis nidulans* [J]. *Plant Physiology*, 1973, 51(1): 104.
- [68] Moffett J W, Zafiriou O C. An investigation of hydrogen peroxide chemistry in surface waters of vineyard sound with H₂¹⁸O₂ and ¹⁸O₂ [J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, 35(6): 1 221-1 229.
- [69] Palenik B, Zafiriou O C, Morel F M M. Hydrogen peroxide production by a marine phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1987, 32(6): 1 365-1 369.
- [70] Willey J D, Kieber R J, Lancaster R D. Coastal rainwater hydrogen peroxide: Concentration and deposition [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, 25(2): 149-165.
- [71] Yuan J, Shiller A M. The variation of hydrogen peroxide in rainwater over the South and Central Atlantic Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(23): 3 973-3 980.
- [72] Thompson A M, Zafiriou O C. Air-sea fluxes of transient atmospheric species [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88(C11): 6 696-6 708.
- [73] Wilson C L, Hinman N W, Sheridan R P. Hydrogen peroxide formation and decay in iron-rich geothermal waters: The relative roles of Abiotic and Biotic Mechanisms [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2000, 71(6): 691-699.
- [74] Moffett J W, Zafiriou O C. The photochemical decomposition of hydrogen peroxide in surface waters of the eastern Caribbean and Orinoco River [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(C2): 2 307-2 313.

A Review of the Study of Hydrogen Peroxide in Seawater

Wu Man

(College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Hydrogen peroxide can oxidize or reduce a number of biological important trace metals in seawater. Therefore, it can indirectly affect the marine ecosystem by causing the changes in the speciation of these metals. The results of researches about hydrogen peroxide in seawater in the last more than thirty years were reviewed and the direction of study in the further was proposed in this paper. Hydrogen peroxide can be found rather ubiquitously in the upper water at concentration of $0 \sim 10^2$ nmol/L. In water column the maximum of the concentrations of hydrogen peroxide presents in surface water and the concentrations decrease with the increase of depth. In general, the concentrations in costal seawater are higher than these in the oligotrophic ocean. Diel variation of hydrogen peroxide occurs in seawater: the concentrations increase since sunup until the maximum of afternoon and decrease until the minimum at dawn. The sources of hydrogen peroxide in marine environment include photochemical production, atmospheric deposition and biological production, and the photochemical production is primary among them. The sinks of hydrogen peroxide in the ocean consist of biological and chemical and photochemical decomposition and the main one is biological decomposition. The biogeochemistry of hydrogen peroxide in the continental shelf influenced by river water and factors affecting photochemical production and detail of decomposition should be studied in the future.

Key words: Photochemistry; Dissolved organic matter; Diel variation; Rain; Phytoplankton.

美国专家为北极政策问题建言

研究表明至 21 世纪中叶,北冰洋可能会出现夏季无冰的现象,这将为开发北极地区富含的油气和矿产资源提供新的机遇。然而一些前所未有的新问题也开始显现,如北极边界冲突、环境破坏和北极土著居民保护等相关的法律和政策问题。对此,麻省理工学院城市与环境规划教授、哈佛大学谈判项目中心教育副主席 Lawrence Susskind 提出了一些看法与建议:

(1) 北极地区真正的政策问题应该是一种以可持续的方式管理北极。北极需要被当成一个整体来进行管理,而目前人们还没有完善的机制对它的利用与保护共同做出决定。

(2) 应该在现有条约基础上建立新的北极条约,该条约中可以指定一些对生态系统非常重要而被禁止开发的地区,以及确定一些适合油气和矿产资源勘探的优先领域,为此则需要各个国家和非政府组织的共同努力。在北极,条约制度的结构体系是分散的,包括执行委员会、技术委员会、科学咨询组等,未来需要将这部分集中起来。

(3) 目前,各国就 1994 年生效的《海洋法公约》对超过 200 海里的大陆架外部界限的规定充满争议,北冰洋沿岸国家都试图使本国大陆架外部界限尽可能向外扩张,以争取更多的资源和战略利益。一般情况下,石油公司想要开采海底石油资源则需要购买该海域所属国家的开采许可,但是在北极这种大陆架边界则还不是很清楚。

(4) 北极地区有许多的因纽特人和其他一些土著民族。但是,一直以来北极理事会的主席国从没有就如何管理分配北极与这些土著民族进行沟通。土著居民的权益和自由应该受到保障,并且他们也应该有知情权。

(刘学 编译)

原文题目: The Unprecedented Policy Issues Emerging as Melting Sea Ice Opens Up New opportunities for Deep-Sea Mining

来源: <http://newsoffice.mit.edu/2014/cold-hard-truth-about-arctic-policy>